

4-ALKYLSEMICARBAZIDE AS DEOXIDIZER

Publication number: JP11028476

Publication date: 1999-02-02

Inventor: BAILEY BRUCE R

Applicant: NALCO CHEMICAL CO

Classification:

- International: F22D11/00; B01J23/72; B01J23/75; C02F1/20; C02F1/58; C23F11/08; C23F11/10; C23F11/14; F22D11/00; B01J23/72; B01J23/75; C02F1/20; C02F1/58; C23F11/08; C23F11/10; (IPC1-7): C02F1/58; B01J23/72; B01J23/75; F22D11/00

- European: C02F1/20; C23F11/08; C23F11/10; C23F11/14; C23F11/14F

Application number: JP19980106136 19980416

Priority number(s): US19970839854 19970417

Also published as:

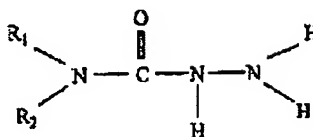
EP0875604 (A1)
US5904857 (A1)
ZA9803107 (A)
BR9801088 (A)

Report a data error here

Abstract of JP11028476

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a treatment method for removing oxygen by which oxygen is removed under ordinary service conditions of a boiler, the rate of corrosion of steel surface is reduced and on the other hand, a possibility of exposure to hydrazing is reduced.

SOLUTION: When dissolved oxygen is removed from dissolved oxygen-contg. alkaline water at ≥ 250 deg. F, water-soluble semicarbazide represented by formula (where R1 and R2 are selected from a group comprising 1-10C alkyl, cycloalkyl, aryl, cycloalkyloxy and alkyloxy) is added to the alkaline water by an amt. effective for removing the dissolved oxygen. The pref. semicarbazide is 4-phenylsemicarbazide, 4-isopropylsemicarbazide, 4,4-diethylsemicarbazide or carbazoyl morpholine. In the case of ≤ 400 deg. F, a catalyst is also required.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-28476

(43)公開日 平成11年(1999)2月2日

(51)IntCl.⁶ 識別記号

C 0 2 F 1/58

B 0 1 J 23/72

23/75

F 2 2 D 11/00

F I

C 0 2 F 1/58

B 0 1 J 23/72

F 2 2 D 11/00

B 0 1 J 23/74

T

M

G

3 1 1 M

審査請求 未請求 請求項の数44 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-106136

(22)出願日 平成10年(1998)4月16日

(31)優先権主張番号 08/839854

(32)優先日 1997年4月17日

(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 390037992

ナルコ ケミカル カンパニー

NALCO CHEMICAL COMPANY

アメリカ合衆国, イリノイ 60563-1198,
ネイバービル, ワン ナルコ センター
(番地なし)

(72)発明者 ブルース アール. パイレイ

アメリカ合衆国, イリノイ 60510, パタ
ピア, スプリング グリーン ウェイ 0
エス845

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

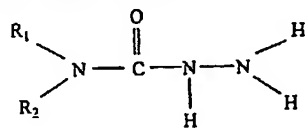
(54)【発明の名称】 酸素脱除剤としての4-アルキルセミカルバジド

(57)【要約】 (修正有)

ある。

【課題】 通常のボイラー使用条件下で酸素を脱除し、銅表面の腐食速度を減らし、一方ではヒドラジンへの暴露の可能性を減らす酸素脱除処理法を提供する。

【解決手段】 溶存酸素を含有し、250°F以上の温度のアルカリ水から溶存酸素を除く方法であって、前記溶存酸素を含有するアルカリ水に有効な酸素脱除量の次式で示される水溶性セミカルバジド：

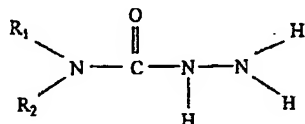


(ここに、R₁ 及びR₂ は、C₁ ~C₁₀のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シクロアルキルオキシ基及びアルキルオキシ基からなる群から選ばれる。)を添加する工程を包含する方法。好ましい物質は、4-フェニルセミカルバジド、4-イソプロピルセミカルバジド、4-4-ジエチルセミカルバジド及びカルバゾイルモルホリンである。400°F以下では、触媒も必要で

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶存酸素を含有し400° Fより高い温度のアルカリ水から溶存酸素を除く方法であって、前記溶存酸素を含有するアルカリ水に有効な酸素脱除量の次式で示される水溶性セミカルバジド：

【化1】



(ここに、R₁ 及びR₂ はC₁ ~C₁₀のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シクロアルキルオキシ基及びアルキルオキシ基からなる群から選ばれる。)を添加する工程を包含する前記方法。

【請求項2】 R₁ がモルホリノ基、シクロヘキシル基、エチル基、イソプロピル基、メチル基、3-メトキシプロピル基及びフェニル基からなる群から選ばれ、R₂ が水素、エチル基及びモルホリノ基からなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記水に溶存酸素の1モルあたり0.5 ~1.0モルのセミカルバジドを加える請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 前記アルカリ水がボイラー用水である請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 前記ボイラー水を脱気に供して溶存酸素の量を減らし、脱気の後前記ボイラー水に前記セミカルバジドを加えて残りの溶存酸素を除く、請求項4に記載の方法。

【請求項6】 R₁ 及びR₂ がモルホリノ基である請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】 R₁ がシクロヘキセニル基であり、R₂ が水素である請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 R₁ 及びR₂ がエチル基である請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

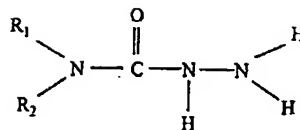
【請求項9】 R₁ がイソプロピル基であり、R₂ が水素である請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】 R₁ がフェニル基であり、R₂ が水素である請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】 溶存酸素を含有し温度が約250~約400° Fであるアルカリ水から溶存酸素を除去する方法であって、前記溶存酸素含有アルカリ水に次の(a)及び(b)を添加する工程を包含する前記方法：

(a) 有効な酸素脱除量の次式で示される水溶性セミカルバジド

【化2】



(ここに、R₁ 及びR₂ はC₁ ~C₁₀のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シクロアルキルオキシ基及びアルキルオキシ基から選ばれる。)；及び(b) 銅、コバルト、マンガ、ニッケル、ハイドロキノ、及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる酸化還元反応を行うことのできる有効な触媒量の触媒。

【請求項12】 R₁ がモルホリノ基、シクロヘキシル基、エチル基、イソプロピル基、メチル基、3-メトキシプロピル基及びフェニル基からなる群から選ばれ、R₂ が水素、エチル基及びモルホリノ基からなる群から選ばれる請求項11に記載の方法。

【請求項13】 溶存酸素の1モルあたり2~10モルのセミカルバジドを前記水に添加する請求項11又は12に記載の方法。

【請求項14】 前記アルカリ水がボイラー水である請求項11~13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】 前記ボイラー水を脱気に供して溶存酸素の量を減らし、脱気の後前記ボイラー水に前記セミカルバジドを加えて残りの溶存酸素を除く、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 R₁ 及びR₂ がモルホリノ基である請求項11~15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】 R₁ がシクロヘキセニル基であり、R₂ が水素である請求項11~15のいずれか1項に記載の方法。

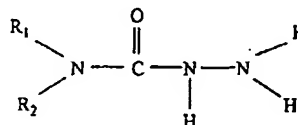
【請求項18】 R₁ 及びR₂ がエチル基である請求項11~15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】 R₁ がイソプロピル基であり、R₂ が水素である請求項11~15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項20】 R₁ がフェニル基であり、R₂ が水素である請求項11~15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項21】 溶存酸素を含有し400° Fより高い温度のアルカリ水から溶存酸素を除く方法であって、前記溶存酸素を含有するアルカリ水に有効な酸素脱除量の次式で示される水溶性セミカルバジド：

【化3】



(ここに、R₁ 及びR₂ はC₁ ~C₁₀のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シクロアルキルオキシ基及びアルキルオキシ基から選ばれる。)；及び有効な中

和量の中和性アミンを添加する工程を包含する前記方法。

【請求項22】 前記中和性アミンが、シクロヘキシルアミン、モルホリン、ジエチルエタノールアミン及びメトキシプロピルアミンからなる群から選ばれる請求項21に記載の方法。

【請求項23】 前記セミカルバジドの0.1～6wt%水溶液及び前記中和性アミンの0.1～40wt%水溶液を、前記アルカリ水に添加する、請求項21又は22に記載の方法。

【請求項24】 R_1 がモルホリノ基、シクロヘキシル基、エチル基、イソプロピル基、メチル基、3-メトキシプロピル基及びフェニル基からなる群から選ばれ、 R_2 が水素、エチル基及びモルホリノ基からなる群から選ばれる請求項21～23のいずれか1項に記載の方法。

【請求項25】 前記水に溶存酸素の1モルあたり0.5～10モルのセミカルバジドを加える請求項21～24のいずれか1項に記載の方法。

【請求項26】 前記アルカリ水がボイラー用水である請求項21～25のいずれか1項に記載の方法。

【請求項27】 前記ボイラー水を脱気に供して溶存酸素の量を減らし、脱気の後前記ボイラー水に前記セミカルバジドを加えて残りの溶存酸素を除く、請求項26に記載の方法。

【請求項28】 R_1 及び R_2 がモルホリノ基である請求項21～27のいずれか1項に記載の方法。

【請求項29】 R_1 がシクロヘキセニル基であり、 R_2 が水素である請求項21～27のいずれか1項に記載の方法。

【請求項30】 R_1 及び R_2 がエチル基である請求項21～27のいずれか1項に記載の方法。

【請求項31】 R_1 がイソプロピル基であり、 R_2 が水素である請求項21～27のいずれか1項に記載の方法。

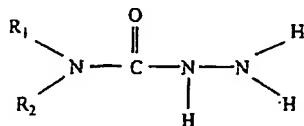
【請求項32】 R_1 がフェニル基であり、 R_2 が水素である請求項21～27のいずれか1項に記載の方法。

【請求項33】 溶存酸素を含有し温度が約250～約400°Fであるアルカリ水から溶存酸素を除去する方法であって、前記溶存酸素含有アルカリ水に次の

(a)、(b)及び(c)を添加する工程を包含する前記方法：

(a) 有効な酸素脱除量の次式で示される水溶性セミカルバジド；

【化4】



(ここに、 R_1 及び R_2 は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、シ

クロアルキル基、アリール基、シクロアルキルオキシ基及びアルキルオキシ基から選ばれる。)

(b) 銅、コバルト、マンガン、ニッケル、ハイドロキノン及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる酸化還元反応を行うことのできる有効な触媒量の触媒；並びに

(c) 有効な中和量の中和性アミン。

【請求項34】 前記中和性アミンが、シクロヘキシルアミン、モルホリン、ジエチルエタノールアミン及びメトキシプロピルアミンからなる群から選ばれる請求項33に記載の方法。

【請求項35】 0.1～6wt%の前記セミカルバジド及び0.1～40wt%の前記中和性アミンを、前記アルカリ水に添加する、請求項33又は34に記載の方法。

【請求項36】 R_1 がモルホリノ基、シクロヘキシル基、エチル基、イソプロピル基、メチル基、3-メトキシプロピル基及びフェニル基からなる群から選ばれ、 R_2 が水素、エチル基及びモルホリノ基からなる群から選ばれる請求項33～35のいずれか1項に記載の方法。

【請求項37】 前記水に溶存酸素の1モルあたり2～10モルのセミカルバジドを加える請求項33～36のいずれか1項に記載の方法。

【請求項38】 前記アルカリ水がボイラー用水である請求項33～37のいずれか1項に記載の方法。

【請求項39】 前記ボイラー水を脱気に供して溶存酸素の量を減らし、脱気の後前記ボイラー水に前記セミカルバジドを加えて残りの溶存酸素を除く、請求項38に記載の方法。

【請求項40】 R_1 及び R_2 がモルホリノ基である請求項33～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項41】 R_1 がシクロヘキセニル基であり、 R_2 が水素である請求項33～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項42】 R_1 及び R_2 がエチル基である請求項33～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項43】 R_1 がイソプロピル基であり、 R_2 が水素である請求項33～39のいずれか1項に記載の方法。

【請求項44】 R_1 がフェニル基であり、 R_2 が水素である請求項33～39のいずれか1項に記載の方法。

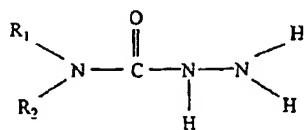
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、溶存酸素を含有し温度が250°Fより高いアルカリ水から溶存酸素を除く方法であって、前記溶存酸素を含有するアルカリ水に有効な酸素脱除量の次式で示される水溶性セミカルバジド：

【0002】

【化5】



【0003】(ここに、 R_1 及び R_2 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シクロアルキルオキシ基及びアルキルオキシ基からなる群から選ばれる。)を添加する工程を包含する前記方法に関する。

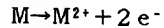
【0004】好ましい物質は、4-フェニルセミカルバジド、4-イソプロピルセミカルバジド、4-4-ジエチルセミカルバジド及びカルバゾイルモルホリンである。400°F以下では、触媒が必要である。

【0005】

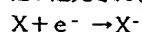
【従来の技術】ボイラー及び他の蒸気で作動する装置は腐食を制御するために供給水の化学的処理が必要である。そのような装置における腐食は、一般に水供給装置、ボイラー前装置、ボイラー及び復水戻り配管中の鋼の酸素攻撃の結果として生じる。鋼への酸素攻撃は、ボイラー装置に見いだされる不可避の高温度によって悪化させられる。酸性条件も腐食を増進するので、殆どのボイラー装置はアルカリ性の環境中で稼働される。

【0006】酸素及び二酸化炭素のような溶存ガスの作用は、供給水装置及びボイラーの腐食に導く主たる要因である。腐食における溶存ガスの役割を理解するためには、腐食の電気化学的性質を理解しなければならない。

【0007】腐食のプロセスは1つの種が酸化され

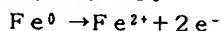


他が還元される

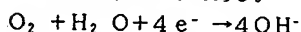


反応を含む。

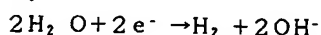
【0008】ボイラー装置において、酸化還元化学に含まれるこの2つの種は、一般に2つの異なった金属、金属と酸素、又は金属と水である。殆どの条件の下で、鉄の酸化は起こる。



【0009】次いで、電流の流れがこのアノード領域から還元が起こる点に流れる。もし酸素があれば、カソードで反応は次のようである。



【0010】酸素の無いときは、水が水素に還元される。



【0011】アノード反応又はカソード反応を抑制する全ての薬剤は腐食が起こるのを呈するであろう。金属の不動態化、即ち保護酸化フィルムの形成は、電気化学反応の通路の1つを遮断することによって腐食を抑制する方法の一般的な例の1つである。

【0012】酸素腐食の激しさは、水中の溶存酸素の濃

度、水のpH及び温度のみに依存するであろう。水の温度が上昇するに連れて、鉄及び鋼でできた供給ライン、ボイラー、蒸気及び戻り配管の腐食が増す。

【0013】殆どの最新のボイラー装置において、最初に溶存酸素の殆どを機械的に除き、次いで残りを化学的に脱除することによって、溶存酸素を取り扱う。機械的脱ガスは一般に脱気ヒーターで実施され、これは酸素濃度を0.005~0.050mg/Lの範囲に減らすであろう。

【0014】残りの溶存酸素の化学的脱除は広く確立されていて、水を酸素脱除剤、例えばヒドラジン又は亜硫酸ナトリウムで処理することによって達成される。例えば、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Interscience Publishers, Volume 12, 734~771頁ヒドラジン参照)。Kirk-Othmerに説明されているように、ヒドラジンは酸素と反応して水及びガス状窒素を与えることによって残留酸素を効果的に除く。更に、ヒドラジンは鉄の表面にマグネタイトの接着性保護層を形成し維持するので、良好な金属不動態化剤である。

【0015】しかしながら、ヒドラジンは有毒な化学物質であることは広く認められている。Kirk-Othmerは、それは非常に有毒で、口、皮膚及び呼吸器系統を通して容易に吸収され、目と接触すると永久的な角膜損傷が起こることを報告している。低投与は中枢神経系の機能低下を引き起こし、高投与は痙攣及び他の有害な副作用を引き起こすようである。

【0016】ボイラー装置中の酸素脱除に対する他のアプローチの中には次のものがある：米国特許No.5258125に開示されているカルボヒドラゾン；米国特許No.4968438に開示されている没食子酸；米国特許No.5384050に開示されているヒドラゾン；米国特許No.4269717に開示されているカルボヒドラジド；及び米国特許No.4363734に開示されているジヒドロキシアセトンがある。

【0017】米国特許No.2322184に潤滑油の添加剤としてセミカルバゾン誘導体が開示されている。しかしながら、それらは水ベースの系に対して有効な添加剤となる何らの指摘もない。

【0018】米国特許No.4399098及び5108624における脱酸素液としてセミカルバジドは開示されている。英国特許出願No.2279347にはボイラー水処理剤として「ヒドロカルバジド」含有尿素が提案されている。その官能基は、発明の詳細な説明において $\text{C}(\text{O})\text{NH}=\text{NH}_2$ と、特許請求の範囲において $\text{C}(\text{O})\text{N}=\text{NH}_2$ と記載されている。しかしながら、これらの文献のいずれも本発明の置換されたセミカルバジドを教えていない。

【0019】

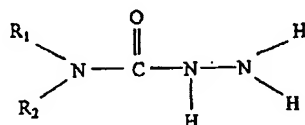
【発明が解決しようとする課題】一層有効でより無害な処理用化学物質の需要がまだある。それ故、本発明の目的は、典型的なボイラー使用条件下で酸素を脱除し、銅表面の腐食速度を減らし、一方ではヒドラジンへの暴露の可能性を減らす酸素脱除処理を提供することである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、溶存酸素を含有し、250°F以上の温度のアルカリ水から溶存酸素を除く方法であって、前記溶存酸素を含有するアルカリ水に有効量な酸素脱除量の水溶性次式で示される水溶性セミカルバジド：

【0021】

【化6】



【0022】（ここに、 R_1 及び R_2 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シクロアルキルオキシ基及びアルキルオキシ基からなる群から選ばれる。）を添加する工程を包含する前記方法である。

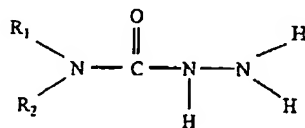
【0023】好ましい物質は、4-フェニルセミカルバジド、4-イソプロピルセミカルバジド、4-4-ジエチルセミカルバジド及びカルバゾイルモルホリンである。400°F以下では、触媒も必要である。

【0024】本発明は、より詳しくは、ボイラー装置中の腐食を減らすこと、より詳しくはボイラー水を処理して溶存酸素を除くことに関する。

【0025】本発明は、溶存酸素を含有し、400°Fより高い温度のアルカリ水から溶存酸素を除く方法であって、前記溶存酸素を含有するアルカリ水に有効量な酸素脱除量の水溶性次式で示される水溶性セミカルバジド：

【0026】

【化7】



【0027】（ここに、 R_1 及び R_2 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シクロアルキルオキシ基及びアルキルオキシ基からなる群から選ばれる。）を添加する工程を包含する前記方法である。

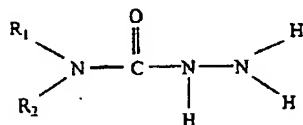
【0028】本発明の実施のためには、 R_1 はモルホリノ基、シクロヘキシル基、エチル基、イソプロピル基、メチル基、3-メトキシプロピル基及びフェニル基から

なる群から選ぶことができ、 R_2 は水素、エチル基及びモルホリノ基からなる群から選ぶことができる。溶存酸素1モルあたり0.5～10モルのセミカルバジドを前記水に加えることができる。更に、前記アルカリ水はボイラー水であるといふ。そのボイラー水は脱気に供して溶存酸素の量を減らし、そしてこの脱気の後前記セミカルバジドを前記ボイラー水に加えて残留溶存酸素を除くといふ。 R_1 及び R_2 はモルホリノ基であるといふ。これに代えて、 R_1 はシクロヘキシル基で R_2 は水素であってもよい。更に、 R_1 及び R_2 はエチル基であってもよい。更に、 R_1 はイソプロピル基で、 R_2 は水素であってもよい。また R_1 はフェニル基で R_2 は水素であってもよい。

【0029】本発明はまた、溶存酸素を含有し、温度が約250°F～約400°Fのアルカリ水から溶存酸素を除く方法であって、前記溶存酸素を含有するアルカリ水に（a）有効な酸素脱除量の次式で示される水溶性セミカルバジド：

【0030】

【化8】



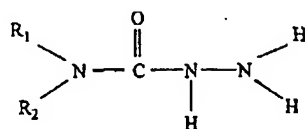
【0031】（ここに、 R_1 及び R_2 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シクロアルキルオキシ基及びアルキルオキシ基からなる群から選ばれる。）；及び（b）有効量の触媒量の銅、コバルト、マンガ、ニッケル、ハイドロキノン及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる酸化還元反応を行うことのできる触媒を添加する工程を包含する前記方法である。ここに、 R_1 はモルホリノ基、シクロヘキシル基、エチル基、イソプロピル基、メチル基、3-メトキシプロピル基及びフェニル基からなる群から選ぶことができ、 R_2 は水素、エチル基及びモルホリノ基から選ぶことができる。溶存酸素の1モルあたり2～10モルのセミカルバジドを前記水に加えることができる。更に、前記アルカリ水はボイラー水であるといふ。このボイラー水は脱気して溶存酸素を減らし、そして前記脱気後のボイラー水に前記セミカルバジドを加えて残留溶存酸素を除くといふ。これに代えて R_1 及び R_2 はモルホリノ基であるといふ。更に、 R_1 はシクロヘキシル基であり、 R_2 は水素であってもよい。更に、 R_1 及び R_2 はエチル基であってもよい。更に、 R_1 はイソプロピル基であり、 R_2 は水素であってもよい。また、 R_1 はフェニル基であり R_2 は水素であってもよい。

【0032】本発明の他の態様は、溶存酸素を含有し温度が400°Fより高いアルカリ水から溶存酸素を除く方法であって、前記溶存酸素含有アルカリ水に有効量な

酸素脱除量の次式で示される水溶性セミカルバジド:

【0033】

【化9】



【0034】(ここに、 R_1 及び R_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シクロアルキルオキシ基及びアルキルオキシ基からなる群から選ばれる。) ; 及び有効な中和量の中和性アミンを加える工程を包含する前記方法である。前記中和性アミンは、シクロヘキシルアミン、モルホリン、ジエチルエタノールアミン及びメトキシプロピルアミンから選ぶことができる。更に、前記アルカリ水に前記セミカルバジドの0.1~6wt%水溶液及び前記中和性アミンの0.1~40wt%水溶液を加えるとよい。 R_1 はモルホリノ基、シクロヘキシル基、エチル基、イソプロピル基、メチル基、3-メトキシプロピル基及びフェニル基からなる群から選ぶことができ、 R_2 は水素、エチル基及びモルホリノ基からなる群から選ぶことができる。溶存酸素1モルあたり0.5~10モルのセミカルバジドを前記水に加えることができる。前記アルカリ水はボイラー水であるといふ。そのボイラー水は脱気供して溶存酸素の量を減らし、そしてこの脱気の後前記セミカルバジドを前記ボイラー水に加えて残留溶存酸素を除くといふ。更に、本発明の実施のために、 R_1 及び R_2 はモルホリノ基であるといふ。これに代えて、 R_1 はシクロヘキシル基で R_2 は水素であってもよい。更に、 R_1 及び R_2 はエチル基であってもよい。更に、 R_1 はイソプロピル基で、 R_2 は水素であってもよい。また R_1 はフェニル基で R_2 は水素であってもよい。

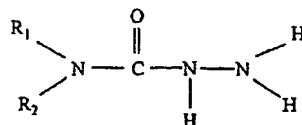
【0035】揮発性中和性アミンをボイラー装置に供給するのは一般的な方法である。中和性アミンをボイラーに供給する主たる目的は、ボイラー復水系における腐食を最小にすることである。中和性アミンをスチームヘッダーに直接加えることもできるが、より一般的には脱気の下流のボイラー供給水に加えることができる。しばしば、化学物質供給点を最小数にするために混合物をボイラーに供給するのが望ましい。残念ながら、多数の一般的な酸素脱除剤は高濃度の中和性アミンを含有する製品配合物中においては安定でない。しかしながら、本発明のセミカルバジドは高濃度の一般に使用される中和性アミンを含有する配合物において安定である。

【0036】本発明の更に他の態様は、溶存酸素を含有し温度が約250~約400°Fのアルカリ水から溶存酸素を除く方法であって、前記溶存酸素含有アルカリ水に次の(a)~(c)を添加する工程を包含する方法である:

(a) 有効な酸素脱除量の次式で示される水溶性セミカルバジド:

【0037】

【化10】



【0038】(ここに、 R_1 及び R_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、シクロアルキルオキシ基及びアルキルオキシ基からなる群から選ばれる。) ;

(b) 銅、コバルト、マンガン、ニッケル、ハイドロキノン及びこれらの組み合わせからなる群から選ばれる酸化還元反応を行うことのできる有効な触媒量の触媒; 並びに

(c) 有効な中和量の中和性アミン。

【0039】本発明の実施のために、前記中和性アミンは、シクロヘキシルアミン、モルホリン、ジエチルエタノールアミン及びメトキシプロピルアミンからなる群から選ぶことができる。前記アルカリ水に、0.1~6wt%の前記セミカルバジド及び0.1~40wt%の前記中和性アミンを前記アルカリ水に添加するといふ。 R_1 はモルホリノ基、シクロヘキシル基、エチル基、イソプロピル基、メチル基、3-メトキシプロピル基及びフェニル基からなる群から選ぶことができ、 R_2 は水素、エチル基及びモルホリノ基から選ぶことができる。溶存酸素の1モルあたり2~10モルのセミカルバジドを前記水に加えることができる。前記アルカリ水はボイラー水であるといふ。このボイラー水は脱気して溶存酸素を減らし、そして前記脱気後のボイラー水に前記セミカルバジドを加えて残留溶存酸素を除くといふ。更に、 R_1 及び R_2 はモルホリノ基であるといふ。更に、 R_1 はシクロヘキシル基であり、 R_2 は水素であってもよい。更に、 R_1 及び R_2 はエチル基であってもよい。更に、 R_1 はイソプロピル基であり、 R_2 は水素であってもよい。また、 R_1 はフェニル基であり R_2 は水素であってもよい。

【0040】前記セミカルバジド化合物は、ボイラー装置にどの点で加えてもよいが、好ましくはボイラー供給水が脱気器から来たとき、このボイラー供給水を処理するのが最も効率的である。最大の腐食保護を得るために、スチーム形成の前の滞留時間は最大にすべきである。滞留時間は3分未満であっても、セミカルバジド化合物は酸素及び腐食速度を減らすであろう。

【0041】ボイラー水から酸素を有効に脱除するに必要なセミカルバジド化合物の量は、実際にその中に存在する酸素の量に依存する。酸素1モルあたり少なくとも2モルのセミカルバジドが使用されるのが一般に望まし

い。これらの最小レベルのセミカルバジド化合物は一般的腐食を減らす添加の利益を示すであろう。

【0042】セミカルバジド化合物は有効な酸素脱除剤であり、またボイラー水が一般に供される温度の全ての範囲に亘って一般的な腐食速度を減らす。一般に、これらの温度は190~550°Fにあるであろう。

【0043】セミカルバジド化合物は、本発明の用途において、単独で有効に使用されるであろうが、触媒されると高い活性を示す。この目的で、酸化還元反応を行う触媒を用いるのが望ましい。本発明の応用において有用な触媒は、コバルト、好ましくは安定化された形態のものを包含する。使用されるコバルトの量は、セミカルバジド化合物の0.2~約20wt%の範囲である。典型的な有用な安定化されたコバルト錯体は次の米国特許に記載されている（これらをここに援用してその内容を記載に含める）：4012195；4022711；4026664；4026664；及び4096090。

【0044】銅(II)塩も有用な触媒である。ここで用いている用語「アルカリ水」はpHが少なくとも8である水のことをいう。

【0045】ボイラー中での安定性を与えるために、又は硬度イオン(hardness ions)等との接触に対してこれらの配合物の保護を与えるために、他の錯化剤を混合してもよい。前記錯化剤は、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸；並びにとりわけ、くえん酸、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、りんご酸のような他の低分子量カルボン酸、又はそれらの塩を包含することができるが、必ずしもこれらに限られない。

【0046】更に、これらの物質は、ボイラー水処理するのに通常使用される水溶性のポリマーの存在下に、形成し又は配合してもよい。これらのポリマーは通常、カルボン酸含有モノマーを含み、ポリマーは水溶性である。これらポリマーは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、等のホモポリマー及びコポリマーを包含する。これらのポリマーが性質上共重合性であるときは、他のモノマー単位は、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、又は酸無水物、等から選ぶことができる。アクリル酸及びメタクリル酸のポリマー及びコポリマー並びに他のカルボン酸化ポリマーは、とりわけスルホン化ビニル及びN-置換スルホン酸アクリルアミド、スルホン化スチレンのようなスルホン化モノマー種（但し、これらに限られない）の少なくとも1つを含んでいてもよい。

【0047】最後に、これらの酸素脱除性配合物は、とりわけ、無機酸、他の有機酸及び緩衝剤、アミノ酸、オルトリン酸イオン源又は他の沈殿性アニオン源、有機燐酸化合物を含んでもよい。

【0048】酸素脱除性配合物それ自体はこれらの物質を含んでいなくても、処理されるボイラー水は、これら

他の成分の少なくとも1つ又は組み合わせで追加で処理されて、ボイラー水それ自体は上に略述した物質のいずれか又はそれらの組み合わせを含んでもよい。

【0049】ここで、ボイラー水とは、稼働する工業上のスチーム発生装置、特に50psigから2000psigまで、及びそれ以上に亘る圧力で作動するボイラー装置に対して内部の又は外部の全ての水源を主として記述する。これらのボイラー水は、脱気ドロップレグ(drop-leg)水、ボイラー供給水、内部ボイラー水、ボイラー復水、これらのいずれかの組み合わせ等を含み得るがこれらに限られない。これらのボイラー水は、通常単に、処理されるべき水に、有効な酸素脱除量の少なくとも1つの上記の我々の化合物を含み、そしてやはり上に述べた他の酸化防止剤、ポリマー、酸及び/又は塩基中和剤、金属イオン封鎖剤及び/又はキレート剤を含み得る配合物を処理することができる。

【0050】

【実施例】以下の例は、本発明の好ましい具体例及び有用性を記述するために示すもので、特許請求の範囲に特に記載していない限り本発明を限定しようとするものではない。

【0051】(例1)カルバゾイルモルホリンを合成するために、24g(0.75モル)の無水ヒドラジン及び100mLのTHFを、コンデンサー、添加ロート、温度計及び攪拌機を備え、窒素でバージした1L丸底フラスコに装填した。50g(0.33モル)の4-モルホリンカルボニルクロライドを100mLのTHFに溶解し、次いで前記添加ロートに加えた。この反応混合物を氷浴中で<10℃に冷却した。次に、前記4-モルホリンカルボニルクロライドを、2時間かけて滴々添加した。添加の速度を温度を10℃未満に維持するに必要な程度に調節した。得られた最高温度は17℃であった。反応混合物は白色固体であり、これを、前記酸塩化物の添加が終了した後1時間攪拌した。この白色固体をろ過し、50mLのTHFで洗浄した。次いで、この固体を300mLの熱無水エタノールに溶解し、熱ろ過して全ての不溶性物質を除いた。この生成物はエタノールから2回目の再結晶をし、融点88~110℃の44.2gの生成物を得た。酢酸エチルから3回目の結晶化を行ったところ、118~121℃で融解する製品を生成した。元素分析：測定値：C：41.28%，H：7.68%，及びN：29.49%；予想値：C：41.37%，H：7.64%，及びN：28.95%。

【0052】(例2)N-イソプロピルセミカルバジドを合成するために、200mLのTHFを、攪拌機、温度計、コンデンサー及び250mLの添加ロートを備えた、窒素でバージした1L丸底フラスコに加えた。20g(0.625モル)の無水ヒドラジンをボットに加え、氷浴中で冷却した。25g(0.294モル)のイソプロピルイソシアネート及び200mLのTHFを添加ロー

トに装填した。このイソシアネート溶液を45分かけて滴々添加した。この反応は発熱反応であり、添加速度は温度を20℃未満に保つに必要なように調節した。室温で30分攪拌した後、検出可能な量のイソシアネートは無かった（IR分析）。少量（0.2g）の不溶性物質をろ過し、THF及び過剰のヒドラジンを減圧下に除き、淡褐色固体結晶を得た。この生成物を50mlのTHFから再結晶し、150mlの冷THF（-40℃）で洗浄した。収量24g（70%）、融点73～75℃。元素分析：測定値：C：41.66%，H：9.58%，及びN：35.66%；予想値：C：41.03%，H：9.40%，及びN：35.90%。

【0053】（例3）N，N-ジエチルセミカルバジドを合成するために、35.4g（0.11mol）のジエチルカルバミルクロライド及び100mlのTHFを、温度計、コンデンサー及び添加ロートを備え、窒素でバージした1Lの丸底フラスコに装填した。50g（0.37mol）のジエチルカルバミルクロライドを100mlのTHFに溶解し、前記添加ロートに加えた。前記酸塩化物を40分かけて滴々添加した。発熱反応は反応溶液を約60℃に加熱した。次いで、反応を4時間還流した。室温に冷却したのち、形成された白色沈殿から前記THF溶液をデカントした。次いで、この溶液を氷浴中で冷却したところ、追加の物質が沈殿した。この固体（29g湿潤重量、ヒドラジン塩酸塩）をろ過し、THF溶液をロータリーエバポレーター上で濃縮し、淡黄色油44g（90.7%）を得た。結晶化はエタノールでもエーテルでも起こらなかった。分析により0.32ppmの残留ヒドラジンが見いだされた。¹³C NMRスペクトルは望みの製品と一致した。元素分析：測定値：C：3

0.06%，H：6.5%，及びN：19.2%；予想値：C：45.78%，H：9.99%，及びN：32.03%。元素分析の結果は一貫して約35%低く、C，H又はNを含まない物質で汚染されていることを示している。

【0054】（例4）図1の装置を利用して、種々の酸素脱除剤の効率を評価した。図1を参照のこと。この供給流は周囲温度の（22℃）空気で飽和された脱イオン水であった。この供給水の空気飽和はCO₂の無い空気を用いて連続的バージにより維持した。この供給水のpHは、試薬用水酸化ナトリウムで9.0～9.5の範囲内に調節した。全ての湿潤部分は316ステンレススチールで構成した。注射器注入ポンプを使用して脱除剤及び触媒の注入を行った。計量ポンプは流れを85psigに圧縮した。第1の加熱浴は水流を約214°Fに約30秒加熱した。第2の浴中でのこの水の滞留時間は4.5秒であり、流出温度は251°Fであった。この水流を数秒の内に周囲温度の少し下に冷却し、圧力を解放し、サンプル出口点で、オービスフェア（Orbisphaere）酸素探針を用いて流出水の酸素濃度を連続的に監視した。

【0055】表1のデータは、この温度範囲での触媒と協同して使用したとき、本発明の脱除剤について、溶存酸素の顕著な減少を示している。

【0056】更なる利点は、もしセミカルバジド酸素脱除剤がクロモホン、例えば4-フェニルセミカルバジドを含んでいるならば、この脱除剤は分光光度法、例えば蛍光を用いることにより、プロセス流への前記物質の供給を監視するのに利用することもできる。

【0057】

〔表1〕

酸素脱除剤処理	g 当量比 脱除剤：O ₂	温度 ° F	溶存酸素 ppb	触媒
なし	—	250	7800-8300	なし
4-フェニルセミカルバジド ¹	2：1	250	7480	なし
4-フェニルセミカルバジド ¹	2：1	250	4180	Co
4-フェニルセミカルバジド ¹	2：1	250	164	Cu
4-イソプロピルセミカルバジド ²	2：1	250	7500	なし
4-イソプロピルセミカルバジド ²	2：1	250	6500	Co
4-イソプロピルセミカルバジド ²	2：1	250	6500	Cu
4，4-ジエチルセミカルバジド ³	2：1	250	7300	なし
4，4-ジエチルセミカルバジド ³	2：1	250	6500	Co
4，4-ジエチルセミカルバジド ³	2：1	250	189	Cu
カルバゾイルモリホリン ⁴	1：1	250	8000	なし
カルバゾイルモリホリン ⁴	2：1	250	<100	Co/Cu

ヒドラジン	2:1	250	7500	なし
ヒドラジン	2:1	250	241	Cu

1=Aldrich Chemical Co. から入手可能。

2=例2の方法に従って合成した。

3=例3の方法に従って合成した。

4=例1の方法に従って合成した。

【0058】(例5)ある種の従来の酸素脱除剤処理に付随する1つの問題は、特にカルボヒドラジドの場合は、中和性アミンを含有する配合物中に時間の経過と共にヒドラジンの望ましくない濃度が増すことである。相対的安定性の検討を行い、ここで、処理におけるヒドラジンの蓄積を数日に亘ってp-ジメチルアミノベンズア

ルデヒド法 (ASTM Manual of Industrial Water, D1385-78, 376 (1979) により監視した。表2の結果は、カルバゾイルモルホリンは、従来の処理よりもはるかに少量の望ましくないヒドラジンを生成している。

【0059】

〔表2〕

高濃度アミン配合物中のヒドラジン (ppm) 濃度

処理	0日	3日	6日
6%CHz ¹	54	56	59
40%モルホリン中の6%CHz ¹	94	280	465
40%シクロヘキサミン中の6%CHz ¹	433	1420	2100
6%CM ²	60	48	53
40%モルホリン中の6%CM ²	63	52	57
40%シクロヘキサミン中の6%CM ²	63	89	121

1=カルボヒドラジド、Aldrich Chemical Co. から入手可能。

2=例1の手順に従って合成されたカルバゾイルモルホリン。

【0060】(例6)長期安定性を検討するために、例5に記載された手順を利用した。本発明の脱除剤は、数週間に亘って貯蔵したときでも、許容できない程に多量

のヒドラジンを生じなかった。

【0061】

〔表3〕

高濃度アミン配合物中のヒドラジン (ppm) 濃度

処理	0週間	5週間	8週間	13週間
6%CM ² / 40%モルホリン	63	50	—	54
6%CM ² / 40%CHA ⁴	63	248	—	365
6%CHz ¹ / 40%モルホリン	94	2016	—	—
6%CHz ¹ / 40%CHA ⁴	433	6300	—	—
6%DESC ³ / 40%CHA ⁴	114	149	178	—

1=カルボヒドラジド、Aldrich Chemical Co. から入手可能。

2=例1の手順に従って合成されたカルバゾイルモルホリン。

3=例3の手順に従って合成された4, 4-ジエチルセミカルバジド。

4=シクロヘキシルアミン。

【0062】特許請求の範囲に規定された本発明の概念及び範囲から離れることなく、ここに記載した本発明の方法の組成、操作及び配列において変化を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸素脱除剤の能力を評価し、ふるい分けのために利用する装置の流れ図。

【符号の説明】

1…50Lカルボイ

2…脱イオン水

3…空気

4…注入口

5…計量ポンプ

6…加熱浴

7…冷却器

8…ドレン

9…背圧バルブ

10…オービスフェア (Orbisphaere) 酸素探針

11…ドレン

【図1】

図
一

